Journal of the Microelectronics & Packaging Society
Vol. 11, No. 3, p. 17-22. 2004

중유전율 LTCC 기판용 $CaZrO_3$-$CaTiO_3$계 세라믹스의 저온소결 및 유전특성

박정현 · 최영진 · 고원준 · 박재환 · 박재관*
한국과학기술연구원 복합기능세라믹스 연구센터

Low-temperature Sintering and Dielectric Properties of $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ Ceramics for Middle- Permittivity LTCC Substrate

Jeong-Hyun Park, Young-Jin Choi, Won-Jun Ko, Jae-Hwan Park and Jae-Gwan Park*
Multifunctional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
Seoul 136-791, Korea

초 록: $CaZrO_3$ 세라믹스에 대하여 $CaTiO_3$ 세라믹스의 첨가량 변동에 따른 마이크로파 유전특성을 조사하였다. 또한 중유전율 LTCC 기능성 기판으로 활용하기 위하여 저융점의 유리 프리트를 첨가하여 $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ 세라믹스의 저온 소결 거동과 마이크로파 유전특성을 평가하였다. 저온 소결 조제로 사용된 저융점의 유리 프리트를 10~20 wt% 범위로 첨가함으로서 $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ 세라믹스의 소결온도를 1450°C에서 900°C이하로 낮출 수 있었다. 음의 온도계수를 갖는 $CaZrO_3$ 및 유리프리트에 대하여 양의 온도계수를 갖는 $CaTiO_3$ 세라믹스의 분율을 적정히 제어함으로서 제로의 온도계수를 구현할 수 있었다. $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ 세라믹스에 저온 소결용 유리 프리트를 15 wt% 첨가하여 875°C에서 소결한 경우, 유전율(k) 23, 품질계수(Qxf) 2500, 공진 주파수 온도계수(τ_f) -3 ppm/°C의 매우 양호한 마이크로파 유전특성을 나타내었다.

Abstract: The microwave dielectric properties of $CaZrO_3$ ceramics with addition of $CaTiO_3$ were studied. The effect of glass addition on the low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ ceramics were also evaluated to develop the materials for functional substrates of low-temperature co-fired ceramics. When 10~20 wt% of lithium borosilicate glass was added, the sintering temperature of the $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ ceramics decreased from 1450°C to below 900°C. As the τ_f of glass frits and $CaZrO_3$ are slightly negative and that of $CaTiO_3$ is significantly positive, zero τ_f could be realized by mixing an appropriate amount of $CaTiO_3$ with $CaZrO_3$. The $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ ceramics sintered at 875°C with 15 wt% glass frits showed the relative density of 98%, permittivity of 23, quality factor of 2500 GHz, and temperature coefficient of resonant frequency of -3 ppm/°C.

Key words: $CaZrO_3$, $CaTiO_3$, *glass frit*, *borosilicate*, LTCC

1. 서 론

고주파화, 소형화, 고성능화되고 있는 정보통신 시스템 및 관련부품의 발전 경향에 따라 수동소자를 하나로 모듈화할 수 있는 passive integration 기술에 대한 많은 연구개발이 이루어지고 있다.[1-2] 지금까지 마이크로파 대역에서 낮은 유전손실 값을 갖는 세라믹 소재를 이용하여 다층 패키징을

*Corresponding author
E-mail: jgpark@kist.re.kr

구현하는 기술들이 보고되어 왔으나 대부분의 세라믹 소재를 소성하기 위해서는 1300°C 이상의 고온에서의 소성과정이 필요하였다. 따라서 다층 적층구조를 갖는 세라믹 패키징의 내부에 전도체 라인을 형성하기 위해서는 Pt, W 등의 귀금속이 사용되어 왔다. 이러한 귀금속들은 가격이 높을 뿐 아니라 전기전도도가 낮아 전기적 특성이 나쁜 문제점이 있었다. 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 저온동시소성세라믹 (LTCC) 기술은 내부전극으로 Ag를 사용하므로 전기적 특성이 우수하고 900°C 이하의 낮은 소성온도에서 공정이 이루어지게 된다.

현재까지의 LTCC 기술은 주로 유전율 범위가 4~9 사이 정도인 배선기판기술을 중심으로 이루어지고 있다. 이러한 배선기판은 대부분 B_2O_3-SiO_2계 유리 프리트와 Al_2O_3의 조합으로 이루어지는 경우가 많다. 그러나 최근에는 다층 세라믹 패키징에서 단순한 배선기판이 아닌 다양한 형태의 수동부품을 패키징 내부에 구현함으로서 패키징에 다양한 기능을 부가하는 필요성이 대두되었다. 특히 공진기 (resonator) 형태의 필터나 안테나 등을 다층 세라믹 패키징 내부에 구현할 수 있도록 하기 위해서는 높은 유전율을 갖는 조성이 필요하다. 공진기 (resonator) 형태의 필터나 안테나 등의 분산회로 (distributed circuit element)를 적절한 크기로 제어하기 위해서는 유효파장 (effective wavelength)의 길이를 줄여야 한다.[3] 현재 마이크로파 대역의 범위는 1~300 GHz 정도가 되며, 이러한 주파수 범위에서 소자로 구현하기에 가장 적절한 유효파장의 길이를 얻기 위해 필요한 유전율 범위는 20~100 정도가 된다.[4-5] 아울러서 품질계수 (Q×f)의 값은 1000 이상의 높은 값이 바람직하며 공진주파수의 온도계수 (τ_f: temperature coefficient of resonant frequency)는 낮으면 낮을수록 좋고, 대략 ±20 ppm/°C 이하가 바람직하다.

최근 발표되는 연구들을 고찰해 보면, 대개의 경우 고유전율 유전체 세라믹스에 소결첨가제로서 유리 프리트를 첨가하는 경우가 대부분인데, 이러한 경우 첨가되는 유리의 τ_f가 제로에서 크게 벗어난 값을 갖게 됨으로서 결국 최종적인 소결체의 τ_f를 제로로 유지하기가 어려운 문제점들이 있는 경우가 많다. 또한, 소결과정에서 첨가된 유리프리트와 유전체 모재료가 반응하여 이차상을 형성하는 경우가 많으며, 이런 경우에도 생성된 이차상의 τ_f가 제로에서 크게 벗어나므로 역시 최종적인 소결체의 공진 주파수 온도계수를 제로로 유지하기가 어렵게 된다.[6] 공진기 (resonator) 형태의 필터나 안테나 등은 온도변화에도 불구하고 정확한 공진주파수를 유지하는 것이 필수적이므로, τ_f를 제로로 정확히 설계할 수 있는 조성물 기술이 대단히 중요하다. 따라서, 본 연구에서는 음의 온도계수를 갖는 $CaZrO_3$ 및 유리프리트에 대하여 양의 온도계수를 갖는 $CaTiO_3$ 세라믹스의 분율을 적정히 제어함으로서 제로의 온도계수를 쉽게 구현할 수 있는 조성 설계 기술에 대해 보고하고자 한다.

2. 실험방법

유전체 모재료의 합성을 위해 $CaCO_3$, ZrO_2, TiO_2 (High Purity Chem., >99.9%, <1 mm)를 출발원료로 사용하였다. 먼저 $CaZrO_3$와 $CaTiO_3$의 조성이 되도록 원료를 칭량하여 1200°C에서 2시간 합성하였다. 합성된 $CaZrO_3$와 $CaTiO_3$를 일정한 비율로 혼합한 후 1450°C에서 2시간 동안 소결하여 $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ 복합체의 소결특성 및 유전특성을 평가하였다. 저온 소결 조제로 사용된 유리 프리트는 유리 조성 시뮬레이터인 SciGlass (V3.5, Scivision, USA)를 이용하여 유리의 전기적 특성을 예측하고 실제 제조된 유리의 전기적 특성을 비교분석하는 과정을 통해 유전손실 값이 낮은 유리조성으로 접근하고자 하였다. 그 결과 전기적 특성이 우수하며 전이점 (T_g) 409°C, 연화점 (T_s) 427°C의 물성을 가지는 lithium-borosilicate계 유리 프리트를 저온 소결 조제로 선정하였다.

일정비율로 혼합된 $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ 세라믹스 분말에 lithium-borosilicate계 유리 프리트의 첨가량을 5~20 wt%의 범위로 첨가한 후 지르코니아 볼과 이소프로필 알코올을 사용하여 24시간 혼합하였다. 혼합이 끝난 슬러리는 90°C에서 충분히 건조하고, 성형성을 향상시키기 위하여 3 wt%의 PVA (poly-vinyl alcohol) 용액을 바인더로 첨가하였다. 그 후 체거름을 통하여 조립화 하였으며 1000 kg/cm^{2}의 압력으로 직경 10 mm, 두께 5 mm의 디스크 형태로 일축 가압 성형하였다. 성형된 시편의 소결성을 평가하기 위해 850~950°C 범위의 소결 온도까지 5°C/min로 승온하고 2시간 유지

후 로냉하였다.

마이크로파 유전특성의 측정은 네트워크 분석기(Network analyzer. HP8720C)를 이용하여 TE_{011} 모드에서 평행도체판법(Hakki-Colemann method)에 의하여 유전율(k)을 측정하였고, 공동공진기법으로 품질계수(Qxf) 및 25~80°C의 범위에서의 공진주파수의 온도계수(τ_f)를 측정하였다.[7]

3. 결과 및 고찰

3.1. $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ 세라믹스의 유전특성

예비실험을 통하여 $CaZrO_3$ (CZ) 세라믹스와 $CaTiO_3$ (CT) 세라믹스의 소결특성 및 마이크로파 유전특성을 조사해 보았다. $CaZrO_3$ (CZ) 세라믹스의 경우 1500°C에서 2시간 소결한 결과 유전율 28, 품질계수 14000 GHz, 공진주파수의 온도계수 -6 ppm/°C의 유전특성을 나타냈으며, $CaTiO_3$ (CT) 세라믹스의 경우에는 유전율 180, 품질계수 3600 GHz, 공진주파수의 온도계수 +800 ppm/°C의 유전특성을 나타내었다. 그러므로 유전체의 혼합법칙 (mixing rule)에 의해 CZ 세라믹스에 양의 공진주파수 온도계수 (τ_f)를 가지는 CT 세라믹스를 적정량 혼합함으로서 제로의 온도계수 특성을 가지는 재료를 설계할 수 있을 것으로 예상된다.

먼저, Fig. 1에는 유리 프리트의 첨가 없이 일정비율로 혼합하여 1450°C에서 2시간 동안 소결한 CZ-CT 세라믹스의 유전특성을 나타내었다. CZ-CT 세라믹스의 혼합비율이 변화되더라도 소결 후 상대밀도는 1450°C의 소결 온도에서 대부분 95% 이상으로 나타났다. 유전율과 공진주파수의 온도계수는 유전체의 혼합법칙에 의해 높은 유전율과 큰 양의 공진 주파수 온도계수를 가지는 CT의 비율이 증가할수록 일정한 기울기를 보이며 상승하였다. 품질계수의 경우에는 CZ에 비해 낮은 품질계수를 가지는 CT 첨가량이 증가할수록 CZ-CT 세라믹스의 품질계수는 감소하였다. 특히, CT가 10 wt% 이상 첨가되었을 때 품질계수의 기울기가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이러한 이유는 낮은 품질계수를 가지는 CT 세라믹스의 첨가와 CZ 세라믹스와의 결정구조 불일치 등의 원인으로 품질계수가 감소하는 것으로 추측된다.

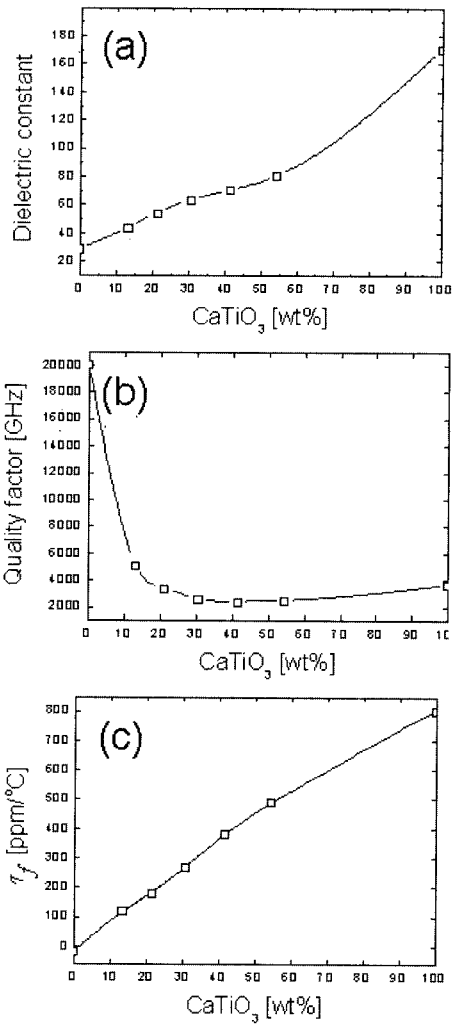


Fig. 1. Microwave dielectric properties of $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ ceramics sintered at 1450°C for 2h as a function of $CaTiO_3$ content.

3.2. $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ 세라믹스의 저온소결

중유전율 LTCC 조성의 개발에 있어서 통상적으로 필러에 해당하는 유전체 모재료가 80~95% 포함되며 저온소결을 위한 유리 프리트는 5~20 wt% 정도로 상당량이 첨가되게 되므로 최종적으로 합성되는 LTCC용 재료의 전기적 특성은 세라믹 필러의 특성 뿐 아니라 유리 프리트의 전기적 특성에 의해서도 상당한 영향을 받는다. 유리 프리트 조성의 경우는, 유전체 모재료의 우수한 전기적 특성이 감소되지 않도록 하기 위해 가능한 유전손실 값이 작으면서도 저온소결 특성이 우수한 조성

을 설계하는 것이 필요하다. 통상적으로 중유전율 모재료의 유전특성을 어느 정도 유지하면서 유전특성을 보전하기 위해서는 20 wt% 미만의 유리 프리트가 첨가되는 것이 바람직하다. 본 연구에서는 이러한 조건에 입각하여 borosilicate계를 중심으로 유리조성을 설계하였으며 대표적인 유리프리트의 물리적 전기적 특성을 Table 1에 나타내었다. 이와 같이 선정된 유리 프리트를 CZ-CT계 세라믹스에 첨가하여 LTCC에 적용 가능한 중유전율 기능성 기판 조성을 탐색하였다.

Fig. 2에는 딜라토메터 (Dilatonic Tokyo Industry, Japan)를 사용하여 측정한 시편의 수축 거동을 나타내었다. Fig. 2(a)에서 유리 프리트 첨가가 없는 CZ-CT (CZ:CT=80:20 wt%) 세라믹스는 1000°C까지 수축이 거의 일어나지 않았으나 저온 소결 조제로 사용된 유리 프리트의 첨가량이 증가할수록 소성수축 프로파일이 저온부로 이동하는 것을 볼 수 있다. Fig. 2(b)에는 CZ-CT의 혼합비율을 달리하면서 유리 프리트가 15 wt%로 일정하게 첨가되었을 경우의 수축 거동을 나타내었다. 혼합 비율이 다른 CZ-CT 세라믹스의 소성 수축 거동은 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있다. 결국 전체적인 소성수축거동은 CZ-CT 세라믹스의 비율에는 거의 영향을 받지 않으며 저온 소결 조제로 첨가되는 유리 프리트의 함량에 의해 주로 결정됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 일정 비율로 혼합된 CZ-CT 세라믹스에 유리 프리트를 15 wt% 첨가한 후 875°C의 소결온도에서 2시간 소결한 시편의 미세구조 사진이다.

Table 1. Properties of a typical lithium-borosilicate glass frit used in this work

Lithium borosilicate glass compositions and properties		
Physical properties	Unit	Value
Glass-transition temperature, T_g	°C	409
Glass-softening temperature, T_s	°C	427
Density	g/cm^3	2.32
Thermal expansion coefficient	x10^{-6}/°C	15
Dielectric properties	Unit	Value
Dielectri constant, k	-	8.5
Quality factor, Qxf	GHz	1800
Temperature coefficient frequency, τ_f	ppm/°C	157

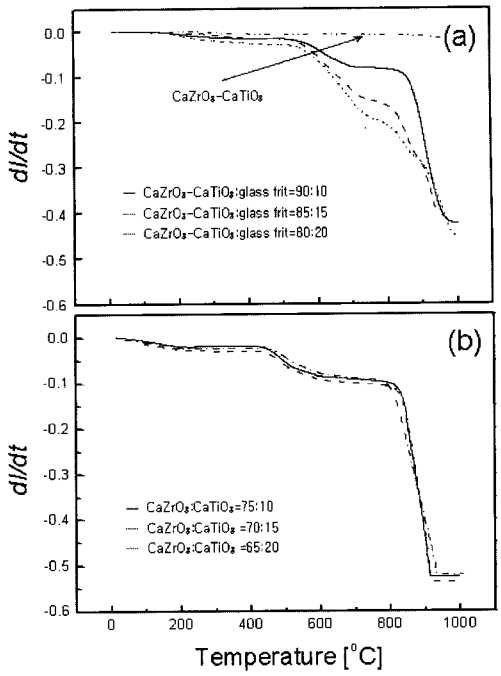
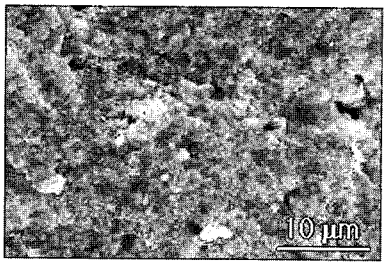


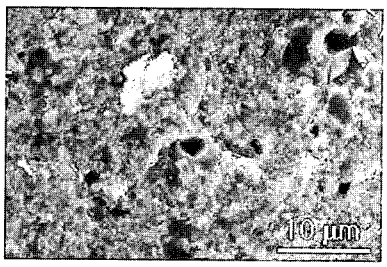
Fig. 2. The effect of glass addition on the dilatometric shrinkage curves of $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ ceramics. (Heating rate: 5°C/min)

혼합 비율이 다른 CZ-CT 세라믹스는 위에서 언급한 바와 같이 전체적인 소성수축거동에 큰 차이를 보이지 않을 뿐 만 아니라 미세구조에서도 큰 영향을 보이지 않는 것을 알 수 있다. CZ-CT 혼합비율에 무관하게 전체적으로 상당히 치밀화된 미세구조를 보여주고 있으며, 상대밀도 측정에서도 95 % 이상의 밀도를 보여준다.

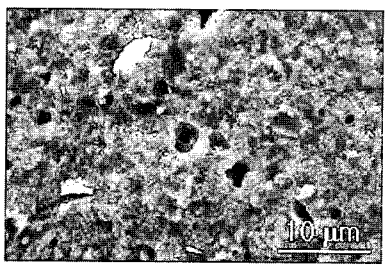
Fig. 4에는 저온 소결 조제로 사용된 유리 프리트 및 CZ-CT 세라믹스에 유리 프리트를 첨가하여 875°C에서 소결한 후 얻은 X-선 분말 회절 패턴을 나타내었다. Fig. 4(a)는 저온 소결 조제로 사용된 유리 프리트의 XRD 패턴을 나타낸 것으로서 전형적인 비정질 패턴이 관찰되었다. Fig. 4(b)는 CZ-CT 세라믹스에 유리 프리트가 15 wt% 첨가된 혼합 분말의 X-선 분말 회절 패턴으로 주상인 CZ와 CT상이 공존하고 있음을 볼 수 있다. 그러나, 이를 875°C에서 열처리한 (c)의 경우에는 주상인 CZ ($CaZrO_3$)상이 일부분 CZ_4 ($CaZr_4O_9$)상으로 분해되어 CT ($CaTiO_3$)상과 함께 공존하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이는 필연적으로 상당량의 유리 프리트 첨가가 요구되는 LTCC 기술에서 초래되는



(a) $CaZrO_3$:$CaTiO_3$=75:10



(b) $CaZrO_3$:$CaTiO_3$=65:20



(c) $CaZrO_3$:$CaTiO_3$=55:30

Fig. 3. SEM images of $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ ceramics with 15 wt% glass addition sintered at 875°C for 2h.

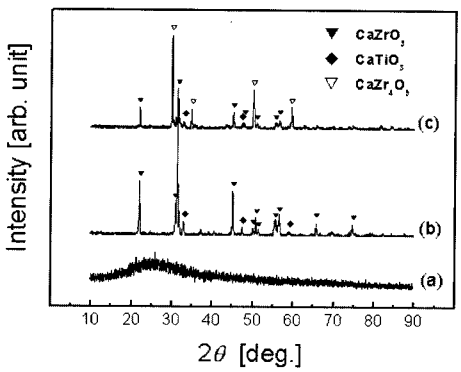
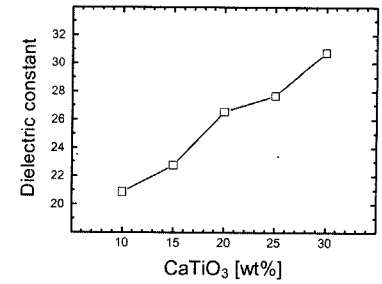
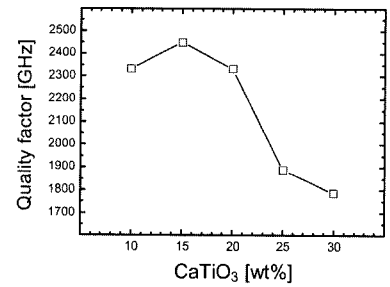


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ ceramics. (a) Glass frit heat-treated at 875°C, (b) mixed powders of CZ:CT:glass frit (75:10:15 wt%), and (c) sintered mixture of CZ:CT:glass frit (75:10:15 wt%) at 875°C.





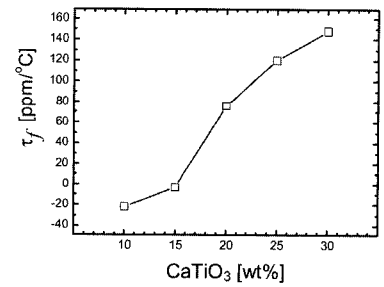


Fig. 5. Microwave dielectric properties of $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ ceramics with 15 wt% glass addition sintered at 875°C for 2h as a function of $CaTiO_3$ content.

문제점으로 유전율 및 품질계수의 저하, 공진주파수 온도계수의 변동 등과 관련성을 갖게 된다.[8]

Fig. 5는 $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ 세라믹스에 저온 소결 조제로 유리 프리트가 15 wt% 첨가되어 LTCC 적정온도인 875°C에서 소결한 경우의 유전특성을 나타내었으며, 상대 밀도 98% 이상의 치밀화가 이루어진 소결체에 대한 측정결과 만을 나타내었다. 전체적으로 보면 유전특성은 유전체의 혼합 법칙에 따라 변화되는 것을 볼 수 있다. 유전율의 경우 상대적으로 CZ (k=28)에 비해 높은 유전율을 가지는 CT (k=180)량이 증가할수록 비례적으로 증가하였으며, 품질계수의 경우 상대적으로 CZ (Q×f =14000 GHz)에 비해 낮은 품질계수를 가지는 CT (Q×f=3600 GHz)량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고 있다. CZ, CT 유전체 모재료가 갖고

있는 품질계수에 비해 저온소성된 $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ 세라믹스가 낮은 품질계수를 나타내는 것은 앞서 언급한 바와 같이 CZ ($CaZrO_3$)상에서 일부분 분해된 CZ_4 ($CaZr_4O_9$)상으로 인한 품질계수의 감소도 관련 있는 것으로 판단된다. 공진 주파수 온도계수의 경우에도 큰 양의 공진 주파수 온도계수 특성을 가지는 CT (τ_f=+800 ppm/°C)의 량이 증가할수록 커지는 것을 알 수 있으며, 유리 프리트의 첨가 없이 1450°C에서 소결한 CZ-CT 세라믹스에 비해 큰 음의 공진주파수 온도계수(-157 ppm/°C)를 가지는 유리 프리트의 첨가로 인하여 공진주파수 온도계수가 크게 감소한 것을 알 수 있다. CZ:CT:유리 프리트의 비율이 70:15:15 wt%인 경우, 공진 주파수의 온도계수가 -3 ppm/°C로 매우 양호한 마이크로파 유전특성을 나타내고 있었다. 유리 프리트의 첨가량이 10, 15 wt% 첨가시에도 이와 유사한 유전특성 경향을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 일정 비율로 혼합된 $CaZrO_3$와 $CaTiO_3$ 세라믹스에 저온 소결을 촉진시키는 유리 프리트를 첨가하므로서 875°C의 소성온도에서 유전율 20~30 대역의 안정된 공진 주파수 온도계수 특성을 가지는 중유전율 LTCC 기능성 기판을 얻을 수 있었다. 저융점의 borosilicate계 유리 프리트를 10~20 wt% 범위로 첨가함으로서 $CaZrO_3$-$CaTiO_3$ 세라믹스의 소결온도를 1450°C에서 900 °C이하로 낮출 수 있었다. 음의 온도계수를 갖는 $CaZrO_3$ 및 유리프리트에 대하여 양의 온도계수를 갖는 $CaTiO_3$ 세라믹스의 분율을 적정히 제어함으로서 제로의 온도계수를 능동적으로 구현할 수 있었다. $CaZrO_3$:$CaTiO_3$:glass frits의 부피 비율이 70:15:15 wt%인 경우 유전율 (k) 23, 품질계수 (Q×f) 2400 GHz, 공진주파수 온도계수 (τ_f) -3 ppm/°C로 매우 양호한 마이크로파 유전특성을 나타내었다. 이러한 조성제어를 통한 온도계수 제어기술은 공진주파수 온도계수가 매우 중요한 중유전율 LTCC 기술 (공진기 형태의 필터나 안테나 등)에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 '차세대소재성형기술개발사업단'의 연구비 지원으로 수행되었습니다

참고문헌

1. R. R. Tummala, "Ceramic and Glass-ceramics Packaging in the 1990s", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(5), pp. 895-908 (1991).
2. H. T. Sawhill, "Materials Compatibility and Cosintering Aspects of Shrinkage Control in Low-temperature CofiredCeramic Packages", *Ceram. Tran.*, 26 307-19 (1987).
3. D. Kajfez and P. Guillion, "Dielectric resonators", Artech House, Inc., (1986).
4. T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S. J. Jang and R. E. Newnham, "Effect of Glass Additions on BaO-TiO_2-WO_3 Microwave Ceramics", *J. Am. Ceram Soc.*, 77 (7) 1909-16 (1994).
5. T. Takada, S. F. Wang, S. Yoshikawa, S.-J. Jang and R. E. Newnham, "Effect of Glass Additions on (Zr, Sn)TiO_4 for Microwave Applications", *J. Am. Ceram Soc.*, 77(9) 2485-88 (1994)
6. Y. J. Choi, D. S. Shin, J. H. Park, S. Nahm and J. G. Park, "Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $BaTi_4O_9$-based Ceramics", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 40(2) 172-77 (2003).
7. B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacitance in the Milimeter Range", *IRE Trans.*, MTT-8 402-10 (1960).
8. D. S. Shin, Y. J. Choi, J. H. Park, S. Nahm and J. G. Park, "The Effect of Glass Addition on the Sintering and Dielectric Properties of BaO-Nd_2O_3-TiO_2 Microwave Ceramics", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 40(1), 98-103 (2003).